Über Phosphornitrilfluoride

Inauguraldissertation

zur Erlangung der Doktorwürde

der Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Julius-Maximilians-Universität

zu Würzburg

vorgelegt von

Diplom-Chemiker JOHANN LANGER

geb. am 10. März 1927 in Neudorf (Nordmähren)

Würzburg 1957

Tag der mündl. Prüfung:

Tag der Promotion: 6. 2. 59

1. Referent: Prof. Dr. F. Seel

2. Referent: Prof. Dr. F. G. Fischer

Sonderabdruck aus ***Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie***
Bd. 295 · Heft 5—6 · 1958
VERLAG VON JOHANN AMBRORIUS BARTH IN LEIPZIG
Printed in Germany

Über Phosphornitrilfluoride. I[1]

Von F. SEEL[2]) und J. LANGER[3])

Mit 2 Abbildungen

[1]) Vgl. den vorläufigen Bericht in Angew. Chem. **68**, 461 (1956).

[2]) Neue Anschrift: Laboratorium für anorganische Chemie der Technischen Hochschule Stuttgart.

[3]) J. LANGER, Dissertation, Universität Würzburg 1957.

Inhaltsübersicht

Durch Umsetzung von trimerem und tetramerem Phosphornitrilchlorid mit Kaliumfluorsulfinat wurden die bisher unbekannten Phosphornitrilfluoride $(NPF_2)_3$ und $(NPF_2)_4$ dargestellt.

Die Substanzformel der Verbindungen wurde durch Analyse, die Molekulargröße durch Dampfdichtemessung und Ermittlung der Gefrierpunktserniedrigung in Benzol bestimmt. Aus den Dampfdruckkurven der Stoffe konnten ihre Tripel- und Kochpunkte ermittelt und die Schmelz-, Verdampfungs- und Sublimationswärmen errechnet werden. Dichtebestimmungen nach der Schwebemethode ergaben, daß die Phosphornitrilfluoride infolge ihres kleineren Molvolumens eine größere Dichte besitzen als die Chloride. Das Trimere kristallisiert rhombisch, das Tetramere monoklin. Im UV absorbieren die Phosphornitrilfluoride zum Unterschied von den Chloriden bis zur kurzwelligen Grenze von 200 mμ nicht.

Hinsichtlich des chemischen Verhaltens unterscheidet sich $(NPF_2)_4$ nicht erheblich von $(NPCl_2)_4$. Das trimere Fluorid reagiert viel träger als das trimere Chlorid. Die Hydrolyse von $(NPF_2)_4$ ergibt die gleiche Tetraphosphornitrilsäure $N_4P_4(OH)_8 \cdot 2\,H_2O$ wie die Hydrolyse von $(NPCl_2)_4$. Bei längerem Erhitzen auf 350° C im geschlossenen Gefäß wird $(NPF_2)_3$ in ein hochpolymeres Phosphornitrilfluorid umgewandelt, dessen Eigenschaften denen des „Phosphornitrilchlorid-Kautschuks“ ähneln.

Summary

The unknown phosphor-fluoronitrides, $(NPF_2)_3$ and $(NPF_2)_4$, were prepared by reaction of potassium fluorosulfinate, KSO_2F, with trimeric and tetrameric phosphorchloronitride, respectively. Physical and chemical properties of the new compounds are investigated.

The chemical behavior of $(NPF_2)_4$ differs not much from that of $(NPCl_2)_4$. Trimeric fluoronitride reacts more slowly than $(NPCl_2)_3$. On hydrolysis, $(NPF_2)_4$ yields the same hydroxy-compound, $N_4P_4(OH)_8 \cdot 2\,H_2O$, resulting by hydrolysis of $(NPCl_2)_4$. Heating of $(NPF_2)_3$ to 350° C in a closed tube for 15 hours gives a high-polymeric form of phosphorfluoronitride which resembles the rubber-like polymer of phosphor-chloronitride.

1. Einleitung

Die Phosphornitrilhalogenide bilden eine der wenigen polymerhomologen Reihen in der anorganischen Chemie. Während die Chlor-[4]) und Brom-Verbindungen[5]) schon sehr lange bekannt sind, wurde über chlorfreie Phosphornitrilfluoride von anderen Autoren noch nichts berichtet. Die Fluorverbindungen scheinen zunächst auf zwei verschiedenen Wegen zugänglich zu sein. Entweder könnte man daran denken, so zu verfahren wie bei der Synthese der Chloride und Bromide, d. h. Phosphor(V)-fluorid oder- chlorid mit Ammoniumfluorid umzusetzen, oder man könnte versuchen, Phosphornitrilchloride mit geeigneten Fluorierungsmitteln zu substituieren. Beide Wege sind beschritten worden, haben aber bisher nicht zu dem angestrebten Ziel geführt. Bei der Umsetzung von Phosphor(V)-chlorid mit Ammoniumfluorid bildet sich Ammoniumfluophosphat, NH_4PF_6[6]). Das gleiche Produkt entsteht auch, wenn man Triphosphornitrilfluorid mit flüssigem Fluorwasserstoff umsetzt[7]). In beiden Fällen bestimmt offensichtlich das Bildungsbestreben des Fluorokomplexions den Reaktionsablauf. Schmitz-DuMont und Mitarbeiter versuchten, Phosphornitrilchloride mittels Silberfluorid und Bleifluorid in Phosphornitrilfluoride umzuwandeln[8])[9]). Es gelang ihnen aber nur ein teilweiser Ersatz der Chloratome.

Nach vorliegenden Erfahrungen erschien es uns aussichtsreich, die Fluor-Substitution des Chlors der Phosphornitrilchloride mittels Kaliumfluorsulfinat zu versuchen, das mit Stoffen mit „anionbeweglichem" Chlor leicht unter Austausch des Chlors gegen Fluor reagiert[10]). Im folgenden wird über die vorteilhafte Darstellungsmethode für Phosphornitrilfluoride auf dem Wege

$$NPCl_2 + 2\,KSO_2F \rightarrow NPF_2 + 2\,KCl + 2\,SO_2$$

und die Eigenschaften der erhaltenen Verbindungen berichtet.

[4]) J. v. Liebig u. F. Wöhler, Ann. Chem. **11**, 139 (1834); C. Gerhardt, Ann. Chim. Physique [3] **18**, 188 (1846), C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **22**, 858 (1846); A. Laurent, ebenda **31**, 356 (1850). Vollständige Literaturangaben bis 1943 finden sich in der zusammenfassenden Arbeit von L. F. Audrieth, R. Steinmann u. A. D. F. Toy, Chem. Reviews **32**, 109 (1943).

[5]) A. Besson, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **114**, 1479 (1892); W. Grimme, Dissertation, Münster 1926; H. Bode, Z. anorg. Chem. **252**, 113 (1943).

[6]) W. Lange u. G. v. Krüger, Ber. dtsch. chem. Ges. **65**, 1255 (1932).

[7]) A. G. Sharpe, Fluorine Chemistry, Vol. II, S. 18, N.Y. 1954.

[8]) O. Schmitz-DuMont u. H. Külkens, Z. anorg. allg. Chem. **238**, 189 (1938).

[9]) O. Schmitz-DuMont u. A. Braschos, Z. anorg. allg. Chem. **243**, 113 (1939).

[10]) F. Seel, H. Jonas, L. Riehl u. J. Langer, Angew. Chem. **67**, 32 (1955); F. Seel u. L. Riehl, Z. anorg. allg. Chem. **282**, 293 (1955).

2. Zusammenfassende Beschreibung der Darstellung und Eigenschaften der Phosphornitrilfluoride

a) Darstellung. Bereits die ersten Versuche zeigten, daß schon bei mäßigem Erhitzen eines Gemisches von feingepulvertem Phosphornitrilchlorid mit einem Überschuß an Kaliumfluorsulfinat eine Umsetzung eintritt. Die Fluorierung des trimeren Chlorids setzte bei einer Badtemperatur von 120—125° ein; das tetramere reagierte dagegen schon bei 110—115°. Die leichtflüchtigen Reaktionsprodukte konnten in einer Vorlage kondensiert werden. Während das Umsetzungsprodukt des tetrameren Chlorids bei allen Umsetzungen sofort chlorfrei war, entstanden bei der Fluorierung des trimeren Chlorids zunächst auch unvollständig fluorsubstituierte Produkte, die erst durch wiederholte Umsetzung mit Kaliumfluorsulfinat vollständig fluoriert wurden. Die Abstufung der Reaktivität der beiden Phosphornitrilchloride gegenüber Kaliumfluorsulfinat entspricht durchaus ihrem verschiedenen Verhalten auch bei anderen anionoiden Substitutionsreaktionen: das trimere Chlorid reagiert stets träger als das tetramere.

Noch bessere Ausbeuten an $(NPF_2)_3$ und $(NPF_2)_4$ ergeben sich, wenn man eine Suspension von Kaliumfluorsulfinat in einer gesättigten Lösung der Phosphornitrilchloride in einem hochsiedenden Lösungsmittel (z. B. Nitrobenzol) erhitzt. Unter diesen Umständen beginnt die Reaktion bei um 25 bis 30° niedrigeren Temperaturen, und sie verläuft auch rascher als die Umsetzung der festen Stoffe. Die Phosphornitrilfluoride lassen sich trotz ihrer Flüchtigkeit durch fraktionierte Destillation und Kondensation leicht von dem mitentstandenen Schwefeldioxyd abtrennen.

Die Verbindungen $(NPF_2)_3$ und $(NPF_2)_4$ sind farblose, wenig oberhalb Raumtemperatur schmelzende, auch im festen Zustand leicht flüchtige Stoffe. Ihr schwach dumpfer Geruch unterscheidet sich wesentlich von dem der Chloride, die mehr „aromatisch" riechen.

b) Zusammensetzung und Molekulargewichte. Die quantitative Analyse der Umsetzungsprodukte von $(NPCl_2)_3$ und $(NPCl_2)_4$ mit KSO_2F ergab, daß tatsächlich reine Phosphornitrilfluoride auf diese Weise erhalten werden können: die gefundenen P-, N- und F-Werte stimmten mit der Substanzformel NPF_2 überein. Außerdem wurde die Teilchengröße der Substanzen in der Gasphase und im gelösten Zustand ermittelt. Die gemessenen Dampfdichten im Temperaturgebiet bis 150° C und die beobachteten Gefrierpunktsdepressionen von Lösungen der Fluoride in Benzol bewiesen, daß der Polymerisationsgrad der Phosphornitrilchloride unter den milden Bedingungen der Fluorierung mit Kaliumfluorsulfinat unverändert bleibt (vgl. Tab. 1). (Die ausgezeich-

nete Übereinstimmung zwischen gefundenen und berechneten Molekulargewichten zeigt auch, daß die zwischenmolekularen Kräfte wie bei anderen Fluorverbindungen gering sind.)

Tabelle 1
Molekulargewichte der Phosphornitrilfluoride

	Molekulargewichte ermittelt aus		berechnet
	Dampfdichte	Gefrierpunktserniedrigung	
$(NPF_2)_3$	249,0	247,8	248,96
$(NPF_2)_4$	331,7	331,3	331,95

c) Dampfdruckmessung. Die Sublimations- bzw. Dampfdrucke der beiden Phosphornitrilfluoride wurden im Temperaturbereich von 0° C bis nahe an die Siedepunkte bei 760 Torr gemessen (vgl. Abb. 1). Für den Dampfdruck über dem festen Trimeren gilt im Temperaturbereich von 0° bis zum Tripelpunkt die Gleichung

$$\log p_{\text{Torr}} = -\frac{2810}{T} + 11{,}82,$$

für den Druck über flüssigem $(NPF_2)_3$ vom Tripelpunkt bis 50° die Beziehung

$$\log p_{\text{Torr}} = -\frac{1670}{T} + 8{,}04.$$

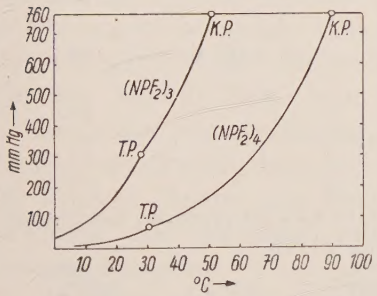

Abb. 1. Dampfdrucke über festen und flüssigen Phosphornitrilfluoriden. (T.P. = Tripelpunkt, K.P. = Siedepunkt bei 760 Torr)

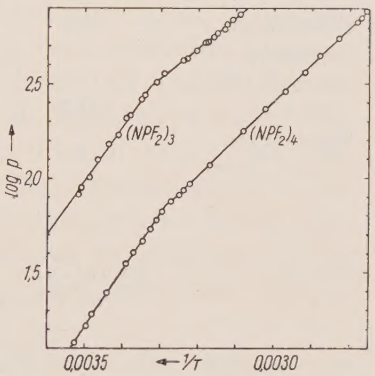

Abb. 2. Zur Ermittlung der Dampfdruckgleichungen und latenten Wärmen der Phosphornitrilfluoride

Für den Dampfdruck über festem Tetrameren von 0° bis zum Tripelpunkt bzw. flüssigem $(NPF_2)_4$ im Temperaturbereich vom Tripelpunkt bis 90° ließen sich die Gleichungen

$$\log p_{\text{Torr}} = -\frac{3013}{T} + 11{,}76$$

bzw.

$$\log p_{Torr} = -\frac{1952}{T} + 8{,}26$$

auf graphischen Wege ermitteln (vgl. Abb. 2).

Mit Hilfe dieser Gleichungen konnten die Tripel- und Siedepunkte der Verbindungen interpoliert und die latenten Wärmen berechnet werden. Die Schmelz- und Siedepunkte der Phosphornitrilfluoride gehorchen der Regel von SCHMITZ-DUMONT und BRASCHOS[8]), nach welcher bei gleichem Polymerisationsgrad die Siedepunkte von Phosphornitrilhalogeniden mit zunehmendem Fluorgehalt sinken, während die Schmelz-

Tabelle 2

Schmelz- bzw. Tripel- und Siedepunkte von Phosphornitrilhalogeniden[11])

	$(NPCl_2)_3$	$N_3P_3Cl_4F_2$	$N_3P_3Cl_2F_4$	$(NPF_2)_3$
Schmelzpunkt (°C)	114,9	bei Raumtemp.	flüssig	—
Tripelpunkt (°C)	—	—	—	27,8
Siedepunkt (°C) 760 Torr	252,7	140 bis 142	115 bis 117	50,9
Tripelpunktsdruck (Torr)	—	—	—	306,3
	$(NPCl_2)_4$	$N_4P_4Cl_4F_4$	$N_4P_4Cl_2F_6$	$(NPF_2)_4$
Schmelzpunkt (°C)	123,5	—25,2 bis —24,9	—12,4 bis —12,1	—
Tripelpunkt (°C)	—	—	—	30,5
Siedepunkt (° C) 760 Torr	328,5	130,5	105,8	89,7
Tripelpunktsdruck (Torr)	—	—	—	68,0

Tabelle 3

Sublimations-, Verdampfungs-, Schmelzwärmen und TROUTONsche Konstante von Phosphornitrilhalogeniden

	$(NPF_2)_3$	$(NPF_2)_4$	$(NPCl_2)_3$	$(NPCl_2)_4$
Sublimationswärme (kcal/Mol)	12,8	13,8	18,2[12])	—
Verdampfungswärme(kcal Mol)	7,6	8,9	13,2[12])	15,5[13])
Schmelzwärme (kcal/Mol)	5,2	4,9	5,0[12])	—
Verdampfungsentropie (cal/Grad)	23,5	24,6	25,0	25,7

[11]) Vgl. O. SCHMITZ-DUMONT u. Mitarbeiter[8])[9]).

[12]) R. STEINMAN, F. B. SCHIRMER, jr. u. L. F. AUDRIETH, J. Amer. chem. Soc. **64**, 2377 (1942).

[13]) H. MOUREA u. A. DE FIQUELMONT, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **213**, 306 (1941).

punkte zunächst ebenfalls sinken, nach Durchlaufen eines Minimums aber wieder ansteigen (vgl. Tab. 2). Wie ein Vergleich der latenten Wärmen der Phosphornitrilfluoride und -chloride erkennen läßt, nehmen die Beträge der Sublimations- und Verdampfungswärmen mit steigendem Molekulargewicht zu; dagegen unterscheiden sich die Schmelzwärmen kaum (vgl. Tab. 3).

d) Kristallographisches[14]). Die Phosphornitrilfluoride sind sehr kristallisationsfreudige Substanzen. Infolge ihres hohen Dampfdruckes im festen Zustande sublimieren sie bereits bei einem sehr geringem Temperaturgefälle. Bei langsamem und ungestörtem Wachstum in einem geschlossenen Gefäß lassen sich bis zu 1 cm große tafelige Kristalle erhalten. Das trimere Fluorid kristallisiert ebenso wie das trimere Chlorid und Bromid[15–17]) rhombisch, das tetramere Fluorid im Gegensatz zum tetragonalen Chlorid und Bromid[16])–[18]) monoklin. Gut ausgebildete Kristalle von $(NPF_2)_4$ zeigen einen typisch triklinen Habitus, der dadurch vorgetäuscht wird, daß die Kristalle meist auf den großen rhombenförmigen Flächen aufwachsen, zu denen parallel die Symmetrieebene liegt.

e) Dichten im festen Zustand. Die Dichten der Kristalle wurden bei 20° mittels der Schwebemethode bestimmt. Die Werte für $(NPF_2)_3$ und $(NPF_2)_4$ unterschieden sich erst in der dritten Dezimale. Bemerkenswert ist, daß die Dichten der Fluoride trotz ihrer wesentlich kleineren Molekulargewichte größer sind als die der Chloride (vgl. Tab. 3). Die aus Molekulargewicht und Dichte berechneten Molvolumina betragen beim trimeren Fluorid 64%, beim tetragonalen Fluorid 69,5% der Molvolumina der entsprechenden Chloride. Die Molekulargewichte der Fluoride entsprechen dagegen 71,6% der Molekulargewichte der Chloride. Die höheren Dichten der Fluoride sind dadurch zu erklären, daß die leichteren und kleineren Fluoridmolekeln eine wesentlich dichtere Packung zulassen.

f) Ultraviolett- und Ultrarot-Spektren. Im Gegensatz zu den entsprechenden Chlorverbindungen absorbieren Phosphornitril-

[14]) Über die Ergebnisse kristalloptischer und röntgenographischer Untersuchungen wird gesondert berichtet.

[15]) P. Groth, Chemische Kristallographie Bd. I, S. 289, W. Engelmann, Leipzig 1906.

[16]) F. M. Jaeger u. J. Beintema, Proc., Kon. Akad. Wetensch. Amsterdam **35**, 756 (1932).

[17]) H. Bode, Z. anorg. Chem. **252**, 113 (1944).

[18]) J. A. A. Ketelaar u. T. A. de Vries, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **58**, 1081 (1939).

Tabelle 4
Dichten von Phosphornitrilhalogeniden

	$(NPF_2)_3$	$(NPF_2)_4$	$(NPCl_2)_3$	$(NPCl_2)_4$
$D_{exp.}$	2,237	2,239	1,98[19])	2,18[20])
$D_{röntg.}$	—	—	2,08[16])	2,20[18])
Mol.-Gew.	248,96	331,95	347,71	463,61
Molvolumen (cm^2/Mol)	111,3	148,2	175,6	212,7

fluoride bis zur kurzwelligen Grenze von 200 mμ nicht. (Durch eigene Messungen konnte bestätigt werden, daß trimeres und tetrameres Phosphornitrilchlorid bei 215 mμ ($\log \varepsilon = 3{,}1$) eine steile Absorptionsbande haben[21]).)

Die IR-Spektren[22]) der beiden Phosphornitrilfluoride zeigen im gasförmigen Zustand und in Tetrachlorkohlenstoff-Lösung je drei intensive Absorptionsbanden bei den Wellenzahlen 860, 975, 1305 cm^{-1} (Trimeres) und 769, 977, 1435 cm^{-1} (Tetrameres)[23]).

g) Chemisches Verhalten. Mit den beiden Phosphornitrilfluoriden wurden einige Umsetzungen ausgeführt, die von den Chloriden in der Literatur beschrieben sind.

Durch Wasser wurden die Fluorverbindungen bei Raumtemperatur relativ langsam zersetzt, wobei das Tetramere wesentlich rascher angegriffen wurde als das Trimere. Die größere Hydrolysebeständigkeit des letzteren fiel besonders bei der Umsetzung mit methanolischer Kalilauge auf. Während $(NPF_2)_4$ ebenso wie die Chlorverbindungen $(NPCl_2)_3$ und $(NPCl_2)_4$ bei Raumtemperatur rasch und vollständig hydrolysiert wurde, mußte $(NPF_2)_3$ einige Stunden im Einschlußrohr bei 100° mit dieser Lösung behandelt werden, um dasselbe zu erreichen.

Die Anionbeweglichkeit der Fluoratome ist also bei den Fluorverbindungen im gleichen Sinne abgestuft wie bei den Chloratomen der Chlorverbindungen. Während sich jedoch das tetramere Fluorid und Chlorid in bezug auf Reaktivität ziemlich nahe stehen, ist das trimere Fluorid viel weniger reaktionsfreudig als das trimere Chlorid.

[19]) J. H. Gladstone u. J. D. Holmes, J. chem. Soc. [London] **17**, 225 (1864).

[20]) H. N. Stokes, J. Amer. chem. Soc. **17**, 275 (1875).

[21]) Vgl. H.-J. Krause, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **59**, 1004 (1955).

[22]) Für die Ermöglichung der Aufnahme von IR-Spektren danken wir den Herren Prof. Dr. J. Goubeau, Laboratorium für anorganische Chemie der Technischen Hochschule Stuttgart, und Dr. H. Scholze, Max-Planck-Institut für Silikatforschung, Würzburg.

[23]) Über die IR- und Raman-Spektren der Phosphornitrilfluoride wird in einer folgenden Arbeit ausführlich berichtet.

Bei Hydrolyse mit Wasser oder Alkalien blieb bei den Fluoriden ebenso wie bei den Chloriden das PN-Gerüst unverändert. So ließ sich in Äther gelöstes $(NPF_2)_4$ mit Wasser in die gleiche Tetraphosphornitrilsäure $P_4N_4(OH)_8 \cdot 2\,H_2O$ überführen, die Stokes[24]) erstmals auf diesem Wege dargestellt und Fiquelmont[25]) näher untersucht hat. (Die Identität der beiden Substanzen wurde durch die gleiche Kristallform und identische Pulverdiagramme bewiesen.) Während so ein chemischer Konstitutionsbeweis für das tetramere Fluorid möglich war, ließ sich im Falle des trimeren Fluorids nicht ein Hydrolyseprodukt gewinnen, das mit dem des Chlorids identisch war. Wie ebenfalls bereits Stokes[26]) gezeigt hat, entsteht beim Rühren einer ätherischen Lösung von $(NPCl_2)_3$ mit einer Natriumacetatlösung das Natriumsalz der trimeren Phosphornitrilsäure $N_3P_3O_6H_3Na_3 \cdot 4\,H_2O$ in prächtigen orthorhombischen Kristallen. Aus $(NPF_2)_3$ konnte auf diese Weise nur ein unvollständig hydrolysiertes, fluorhaltiges Produkt erhalten werden.

Durch Einleiten von gasförmigem Ammoniak in eine ätherische Lösung von $(NPF_2)_3$ konnten keine definierten Produkte erhalten werden. (Aus dem trimeren Chlorid hatte Stokes auf diesem Wege ätherlösliches Triphosphornitriltetraamidodichlorid $N_3P_3(NH_2)_4Cl_2$ erhalten.) Durch flüssiges Ammoniak wurde $(NPF_2)_3$ zu einem Gemisch von Phosphornitrilamidofluoriden und Ammoniumfluorid partiell solvolysiert. Letzteres ließ sich durch Extraktion mit flüssigem Ammoniak nicht abtrennen. (Im Falle des trimeren Chlorids ist es Moureu und Rocquet[27]) gelungen, auf diese Weise Triphosphornitrilhexamid, $N_3P_3(NH_2)_6$ herzustellen.)

Auch gegenüber Anilin und Piperidin verhielt sich das trimere Fluorid anders als das trimere Chlorid. Aus letzterem konnten durch Einwirkung der genannten Stickstoffbasen $N_3P_3(NH \cdot C_6H_5)_6$[28]) $N_3P_3Cl_2(NH \cdot C_6H_5)_4$[29]) und $N_3P_3(NC_5H_{10})_6$[30]) gewonnen werden. Im Gegensatz zur Chlorverbindung löste sich trimeres Phosphornitrilfluorid selbst nach dem Erhitzen auf 100° im Einschmelzrohr klar in Anilin auf, und ebenso ohne Anzeichen einer Umsetzung in Piperidin. Aus den nach Abdestillieren der Basen im Vakuum zurückbleibenden viskosen Ölen ließ sich keine der aus dem Chlorid entstandenen Basen isolieren. Sogar

[24]) H. N. Stokes, J. Amer. chem. Soc. **18**, 780 (1896).
[25]) A. M. de Fiquelmont, Ann. Chimie **12**, 169 (1939).
[26]) H. N. Stokes, J. Amer. chem. Soc. **18**, 629 (1896).
[27]) M. Moureu u. P. Rocquet, Bull. Soc. chim. France, Mém. [5], **3a**, 835 (1936).
[28]) A. W. von Hofmann, Ber. dtsch. chem. Ges. **17**, 1909 (1884).
[29]) H. Bode, K. Bütow u. G. Lienau, Chem. Ber. **81**, 547 (1948).
[30]) H. Bode u. H. Bach, Ber. dtsch. chem. Ges. **75**, 215 (1942).

mit Äthylmagnesiumbromid ließ sich $(NPF_2)_3$ nicht umsetzen. [Auch $(NPCl_2)_3$ reagiert träge mit GRIGNARD-Reagenz[30]).]

h) Thermisches Verhalten. „Phosphornitrilfluorid-Kautschuk". Bereits STOKES[31]) hatte gefunden, daß Triphosphornitrilchlorid beim Erhitzen auf 300° im abgeschlossenen Gefäß im Verlaufe einiger Stunden in ein kautschukartiges Polymeres übergeht. Unter denselben Bedingungen ließen sich auch die von SCHMITZ-DUMONT und Mitarbeitern[8]) [9]) dargestellten Chlorfluoride $N_4P_4Cl_4F_4$ und $N_4P_4Cl_2F_6$ polymerisieren. Triphosphornitrilfluorid blieb dagegen auch nach mehrstündigem Erhitzen auf 300° unverändert. Erst bei 350° setzte die Polymerisation ein. Zunächst bildete sich ein mit Kristallen durchsetztes Öl. Nach insgesamt 15stündigem Erhitzen auf 350° lag eine kautschukartige Masse vor, die sich nicht merklich vom hochpolymeren Phosphornitrilchlorid unterschied. Durch Wasser wurde der „Phosphornitrilfluorid-Kautschuk" schon bei Raumtemperatur völlig hydrolysiert. (Kleine Substanzteile zerflossen an der feuchten Luft. In geschlossenen Gefäßen ließ sich das Polymere jedoch monatelang unverändert aufbewahren.) Durch Erhitzen im Vakuum über die Bildungstemperatur ließ sich das Polyphosphornitrilfluorid wieder aufspalten. Es bildete sich hierbei ein farbloses Destillat, das aus Komponenten verschiedener Flüchtigkeit bestand und ein brauner faseriger Rückstand. (Es erscheint aussichtsreich, aus einer größeren Menge des flüchtigen Krackproduktes die Isolierung von Phosphornitrilfluoriden mit höherem Polymerisationsgrad zu versuchen.)

Versuchsteil

a) Präparatives[32])

Trimeres Phosphornitrilfluorid. 115 g trimeres Phosphornitrilchlorid[33]) (entspr. 1 g-Formelgewicht $NPCl_2$) wurden in einem 1-Ltr.-Schliffkolben in 500 ml trockenem Nitrobenzol unter Erwärmen gelöst. In die erkaltete, gesättigte Lösung, die etwas Phosphornitrilchlorid als Bodenkörper enthielt, wurden 300 g 90proz. Kaliumfluorsulfinat[34]) (entspr. 2,2 Mol KSO_2F) eingetragen. Nun wurde auf den Kolben ein Rückflußkühler aufgesetzt, der gasdicht über ein U-Rohr mit Kaliumfluorsulfinat auf Glaswolle mit einem gegen Feuchtigkeit geschützten Kondensationsgefäß verbunden war. Die Umsetzung begann bereits bei einer Ölbad-Temperatur von 100°, wobei die Suspension infolge lebhafter Gasentbindung zu sieden schien. Während die höher sie-

[31]) H. N. STOKES, J. Amer. chem. Soc. **19**, 782 (1897).

[32]) Es sind nur die vorteilhafteren Umsetzungen in Nitrobenzol-Lösung beschrieben.

[33]) Die Phosphornitrilchloride wurden nach der von R. SCHENCK u. G. RÖMER [Ber. dtsch. chem. Ges. **57**, B, 1343 (1924)] angegebenen Vorschrift gewonnen.

[34]) Für die Überlassung „technischen" Kaliumfluorsulfinats danken wir Herrn Dr. H. JONAS, Farbenfabriken Bayer, Leverkusen.

denden, teilfluorierten Phosphornitrilhalogenide und ein kleiner Anteil des vom Gasstrom mitgenommenen Lösungsmittels im unteren Teil des Rückflußkühlers kondensierten und in die Suspension zurücktropften, ging das gebildete Phosphornitriltrifluorid im Schwefeldioxydstrom über. Der Gasstrom wurde beim Durchgang durch das auf 120° geheizte, mit Kaliumfluorsulfinat gefüllte U-Rohr vom letzten Anteil mitgenommener Chlorfluoride befreit und im Kondensationsgefäß mit Trockeneis ausgefroren. Nach 45 Minuten war die Umsetzung beendet. Aus seiner Lösung in flüssigem Schwefeldioxyd konnte das trimere Phosphornitrilfluorid infolge seines niedrigen Partialdruckes bei Temperaturen unterhalb 0° durch Destillation abgetrennt werden. Es wurden 53,5 g (entspr. 64,5% des Erwartungswertes) des gewünschten Produktes erhalten.

Tetrameres Phosphornitrilfluorid. Mit Hilfe derselben Anordnung, jedoch ohne eingesetztes U-Rohr mit Fluorsulfinat und mit einer Widmer-Spirale an Stelle des Rückflußkühlers wurden 46,4 g tetrameres Phosphornitrilchlorid[33]) (entspr. 0,4 g-Formelgewicht) mit 130 g 90proz. Kaliumfluorsulfinat (entspr. 0,95 Mol KSO_2F) in 250 ml Nitrobenzol umgesetzt. Die heftiger als beim Trimeren verlaufende Reaktion begann bereits bei 80° Badtemperatur. Das abdestillierende Phosphornitrilfluorid kondensierte zum Teil schon außerhalb des mit Eiswasser gekühlten Kondensationsgefäßes. Die letzten Anteile des im Vergleich zum Trimeren schwerer flüchtigen Tetrameren wurden im Wasserstrahlvakuum in das Kondensationsgefäß übergeführt. Die Ausbeute an Tetrameren betrug 24,8 g (entspr. 75% der Theorie).

Zur Analyse und zur weiteren Untersuchung wurden die beiden Phosphornitrilfluoride im Hochvakuum in Glasampullen überführt.

Hochpolymeres Phosphornitrilfluorid. Eine kleine Stahlbombe von 5 ml Inhalt, die durch Konusdichtung mit Überwurfmutter gasdicht verschließbar war, wurde zu etwa einem Drittel mit flüssigem trimerem Phosphornitrilfluorid gefüllt und nach dem Verschrauben in ein Metallbad getaucht, dessen Temperatur mit Hilfe eines Kontaktthermometers konstant gehalten werden konnte. Bei 14stündigem Erhitzen auf 250° und nach 7stündigem Erhitzen auf 300° blieb die Substanz im Hinblick auf Schmelzpunkt und Kristalltracht unverändert. Nach weiterem 7stündigem Erhitzen auf 350° entstand ein schwerflüchtiges, von Kristallen durchsetztes Öl und nach anschließendem 15stündigem Erhitzen auf die gleiche Temperatur eine farblose, durchsichtige, kautschukelastische Masse. Der „Phosphornitrilkautschuk" quoll in Chloroform, löste sich nicht in Benzol und wurde von Wasser je nach Teilchengröße mehr oder minder rasch hydrolysiert. (Über sein thermisches Verhalten wurde bereits berichtet.)

b) Analyse

Kleinere Probeampullen der Substanzen wurden mit alkoholischer Kalilauge hydrolysiert. (Im Falle des Tetrameren war 3stündiges Erhitzen im Einschlußrohr auf 100° notwendig.) Fluor konnte nach der PbFCl-Methode gravimetrisch bestimmt werden. Vor der acidimetrischen Ammoniak- und gravimetrischen Phosphor-Bestimmung wurde das Hydrolysat zur Zerstörung der Phosphornitrilsäuren mit Schwefelsäure versetzt und bis zur Nebelbildung eingedampft. Gef. für $(NPF_2)_3$: N 16,8, P 37,1, F 45,6, für $(NPF_2)_4$: N 16,8, P 37,7, F 45,5; ber.: N 16,9, P 37,3, F 45,8

c) Physikalische Messungen

Die Gefrierpunktsdepressionen von $(NPF_2)_3$ und $(NPF_2)_4$ in tiophenfreiem, über NaK-Legierung getrocknetem Benzol konnten in der üblichen Apparatur gemessen werden.

Die Dampfdrucke der festen und flüssigen Phasen wurden mittels eines „Isoteniskopes" bestimmt, das ähnlich gebaut war wie die von STOCK[35]) angegebene Anordnung. Zur Dampfdichtebestimmung wurde an die Stelle des Verdampfungskölbchens des Isoteniskops ein Kolben von etwa 200 ml angeschlossen.

Von den bekannten Methoden zur Dichtebestimmung fester Substanzen ließ sich wegen der Flüchtigkeit der Phosphornitrilfluoride nur die Schwebemethode erfolgreich anwenden. Ausreichend hohe Dichten ließen sich mittels einer Lösung von K_2HgJ_4 in Wasser (THOULETS Lösung) als Schwebeflüssigkeit erreichen, in welcher die Phosphornitrilfluoride kurzzeitig beständig waren. Die zur Dichtebestimmung verwendeten Kristalle waren in evakuierten Glasröhren langsam gewachsen, frei von Einschlüssen, und hatten möglichst glatte Flächen.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie danken wir für die Gewährung von Forschungsbeihilfen.

[35]) A. STOCK, Ber. dtsch. chem. Ges. **50**, 1002 (1917).

Würzburg, Chemisches Institut der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 16. Dezember 1957.

Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie
Jährlich erscheinen 8 Bände mit je 6 Heften. Bezugspreis pro Band DM 24.– zuzügl. Postgebühren